

УДК 666.3-127.7, 666.3-134.1

Ю. Г. Павлюкевич, Н. Н. Гундилович

Белорусский государственный технологический университет

**МИКРОСТРУКТУРИРОВАННАЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТАЯ КЕРАМИКА
ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Микроструктурированные материалы получены на основе керамических масс, включающих в качестве наполнителя глинозем ГК-2, в качестве связующего – глину Керамик-Веско, стекло марки ХТ-1, гиббсит.

Установлено, что введение гиббсита в состав связующего интенсифицирует формирование муллита как в объеме материала связки, так и на поверхности зерен наполнителя. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся при термической диссоциации гиббсита, обладая высокой химической активностью, усиливает кристаллизацию муллита, тем самым способствует росту значений механической прочности.

Введение стекла марки ХТ-1 в состав связующего интенсифицирует процессы спекания материала благодаря активным физико-химическим взаимодействиям с образованием эвтектических составов между компонентами связующего и частицами наполнителя. Стекло марки ХТ-1 имеет алюмоборосиликатный состав и является химически и термически стойким, тем самым, его введение не приводит к ухудшению физико-химических свойств фильтрующей керамики и позволяет снизить температуру спекания материала.

Поровая структура синтезированной керамики представлена развитой сетью открытых каналообразующих пор, средний диаметр которых составляет 10 мкм, что позволяет применять ее для микрофильтрации дисперсных гидросистем: водоочистки, очистки молочных продуктов, препаратов крови, агрессивных жидкостей и т. д.

Ключевые слова: мембрана керамическая, наполнитель, связующее, пористость, проницаемость, кислотостойкость, микроструктура.

Yu. G. Pavlyukevich, N. N. Hundzilovich

Belarusian State Technological University

**MICROSTRUCTURED HIGH-ALUMINA CERAMICS
FOR FILTRATION OF DISPERSE SYSTEMS**

Microstructured materials were derived from ceramic masses including alumina GK-2 as a filler, and clay Keramik-Vesko, glass HT-1, gibbsite as a binder.

It was found that addition of gibbsite in the binder composition intensifies the formation of mullite in binder as well as on a surface of the grains of the filler. Produced by the thermal dissociation of gibbsite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has a high chemical activity and increases crystallization, thereby values of mechanical strength.

It was found that additions of HT-1 glass in the binder composition intensify sintering processes of the material due to active physical and chemical interactions between the components of the binder and filler particles to produce eutectic compositions. HT-1 glass is aluminoborosilicate composition. It is chemically and thermally resistant thereby its addition does not decrease the physicochemical properties of the ceramic filter and can reduce the sintering temperature of the material.

The pore structure of synthesized material is represented by an extensive network of open pores having an average diameter of 10 microns. It makes them suitable for microfiltration disperse hydrosystems: water treatment, purification of dairy products, blood products, corrosive liquids, etc.

Key words: ceramic membrane, filler, binder, porosity, permeability, acid resistance, microstructure.

Введение. В настоящее время проницаемые керамические материалы широко используются во многих отраслях промышленности: пищевой, фармацевтической, химической и нефтехимической. Наилучшими эксплуатационными свойствами обладают проницаемые материалы на основе оксида алюминия. Благодаря биоинертности, высокой механической прочности, химической устойчивости высокоглиноземи-

стые материалы применяются для микрофильтрации молока и концентрирования молочных продуктов, очистки и осветления фруктовых и овощных соков, для фильтрации рабочих жидкостей при производстве алкогольных напитков, водоочистки.

При получении высокоглиноземистой фильтрующей керамики создание необходимой микроструктуры материала возможно за счет регу-

лирования процессов спекания и фазообразования керамических масс под действием химически активных добавок и связующих веществ. Важную роль в обеспечении высокой проницаемости высокоглиноземистых керамических фильтрующих материалов, их механической и химической устойчивости играет состав и количество связующего [1–3].

Основная часть. Чтобы разработать микроструктурированную высокоглиноземистую керамику для фильтрации дисперсных систем, в работе исследованы физико-химические свойства высокоглиноземистой проницаемой керамики, а также влияние состава связующих и температуры обжига материала на формирование микроструктуры и фазового состава.

В исследуемых керамических массах в качестве наполнителя использован глинозем ГК-2, в качестве связующего – глина Керамик-Веско, стекло марки ХТ-1 и гиббсит.

Глинозем является основным структурообразующим компонентом, придающим керамическому материалу высокую химическую и термическую устойчивость, биоинертность. Благодаря сферолитной пористой структуре, частицы глинозема имеют высокую поверхностную энергию и контактную площадь соприкосновения зерен, что создает благоприятные условия для спекания.

Глина огнеупорная веселовская Керамик-Веско ТУУ 14.2-0028-20-49-001 (Украина) относится к каолинито-гидрослюдистым полукислым глинам. По гранулометрическому составу она является пластичной, тонкодисперсной, с содержанием глинистых частиц размером менее 0,005 мм 88,0–99,8%. Число пластичности – 15–25. Усредненный химический состав глины представлен следующими оксидами, %: SiO_2 – 53,46; Al_2O_3 – 32,0; Fe_2O_3 – 0,75; TiO_2 – 1,10; CaO – 1,10; MgO – 0,40; Na_2O – 0,49; K_2O – 2,10; потери при прокаливании (ППП) – 8,60.

Стекло ХТ-1 ГОСТ 19808 (Республика Беларусь) является химически и термически стойким, имеет бороалюмосиликатный состав, применяется для изготовления изделий медицинского назначения и характеризуется плотностью 2370–2400 кг/м³, ТКЛР $(5,4–5,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, высокой водостойкостью и щелочестойкостью. На сегодняшний день на ПРУП «Борисовский хрустальный завод» накоплены значительные запасы стекла, требующие утилизации. Стекло образуется при сливе верхних слоев стекломассы на стадии формования стеклоизделий и является отходом производства. Усредненный химический состав стекла ХТ-1 представлен оксидами, %: SiO_2 – 72,0; Al_2O_3 – 6,0; B_2O_3 – 10,50; CaO – 0,80; Na_2O – 6,70; K_2O – 1,80; BaO – 2,0.

Гиббсит (гидрагиллит) ГБ-1 ТУ 1711-004-00200992 является минералом, состоящим из $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. При его нагреве образуется активная форма оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, способная легко взаимодействовать с компонентами связующего и влиять на спекание, фазовый состав и свойства материала. Усредненный химический состав гиббсита ГБ-1, %: SiO_2 – 0,05; Al_2O_3 – 65,0; CaO – 0,1; MgO – 0,1; Na_2O – 0,1; K_2O – 0,1, PPP – 34,55.

Содержание глинозема ГК-2 в составах керамических масс варьировалось в пределах 75–85%, стекла марки ХТ-1 – 3,75–12,5%; глины Керамик-Веско – 7,5–20%; гиббсита ГБ-1 – 2,5–5%. Сверх 100% в массу вводился мел МК-1 и кокс КЛ-1 в количестве 5%. Пределы варьирования сырьевых компонентов выбраны на основе анализа научно-технической литературы и результатов предварительно проведенных исследований.

Глинозем рассеивался на ситах, использовалась фракция 100–250 мкм. Глина Керамик-Веско, стекло ХТ-1, гиббсит ГБ-1, мел МК-1 или кокс КЛ-1 подвергались магнитному обогащению и измельчению в шаровой мельнице SPEEDY (Италия) методом совместного мокрого помола компонентов при влажности 40–45% до остатка на сите № 0063 – 1,0–2,0%. Соотношение мелющих тел к сухой массе размалываемого материала составляло 1,5:1. Полученный шликер смешивался с глиноземом и высушивался. Из смеси приготавливался пресс-порошок с влажностью 6–8%. Прессование осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 60 МПа. Сформованные образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» при 1250–1350°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Термический анализ керамических масс осуществлялся на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия). Фазовый состав синтезированных материалов изучался на дифрактометре ДРОН-7 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей. Исследования микроструктуры проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7600F (Япония) с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL (Япония). Оценка степени однородности полученных образцов на макроуровне осуществлялась на основании методики анализа результатов исследования кинетики водонасыщения и сушки материалов. Открытая пористость материала определялась по методике ГОСТ 2409. Исследования механической прочности при сжатии синтезированных материалов выполнены на гидравлическом прессе марки Walter + bai ag серии LFM 100 (Швейцария) по стандартной методике согласно ГОСТ 8462.

Исследование механической прочности образцов позволило установить, что значения предела прочности при сжатии образцов, полученных при температуре обжига 1250°C составляют 0,167–2,083 МПа, при температуре 1300°C – 0,291–3,125 МПа, при температуре 1350°C – 0,860–12,526 МПа, определяются степенью спекания материала, характером пористости и фазовым составом.

Установлено, что величина механической прочности фильтрующей керамики также определяется площадью контакта между частицами. Чем она выше, тем на большую площадь распределяется прилагаемая нагрузка, а, следовательно, и выше механические показатели. Площадь контакта частиц в материале зависит от количества вводимого связующего и дисперсности зерен наполнителя. При фракции глинозема 100–250 мкм наибольшая прочность достигается при введении 25% связующего.

Для керамических проницаемых материалов пористость, размер пор, степень однородности структуры и проницаемость являются основными качественными характеристиками, определяющими фильтрующую способность материала и его эксплуатационную надежность.

Исследование микроструктуры синтезированных материалов показало (рис. 1), что при размере каркасообразующих частиц, равном 100–250 мкм, в материале преимущественно преобладает пористость с размером пор от 10 до 40 мкм, что позволяет обеспечить микрофильтрацию дисперсных гидросистем [4].

Открытые, связанные между собой сети пор в структуре материала сохраняются при введении в состав массы связующего в количестве до 20 мас. %. Дальнейшее увеличение связующего приводит к заполнению пор в процессе обжига и снижению общей пористости, росту количества закрытых и тупиковых пор, не участвующих в процессах фильтрации.

Методом анализа кинетики водонасыщения и сушки образцов керамических мембран установлено, что материалы характеризуются высокой степенью однородности структуры на макроуровне. При температуре обжига 1250°C значения открытой пористости составляют 52,87–55,66%; при температуре 1300°C – 49,30–54,91%; при температуре 1350°C – 41,43–49,74%.

Анализ дифрактограмм позволил установить, что в исследуемых проницаемых материалах основной кристаллической фазой является корунд и муллит. Введение гиббсита приводит к росту механической прочности, что обусловлено активизацией процесса муллитообразования [5].

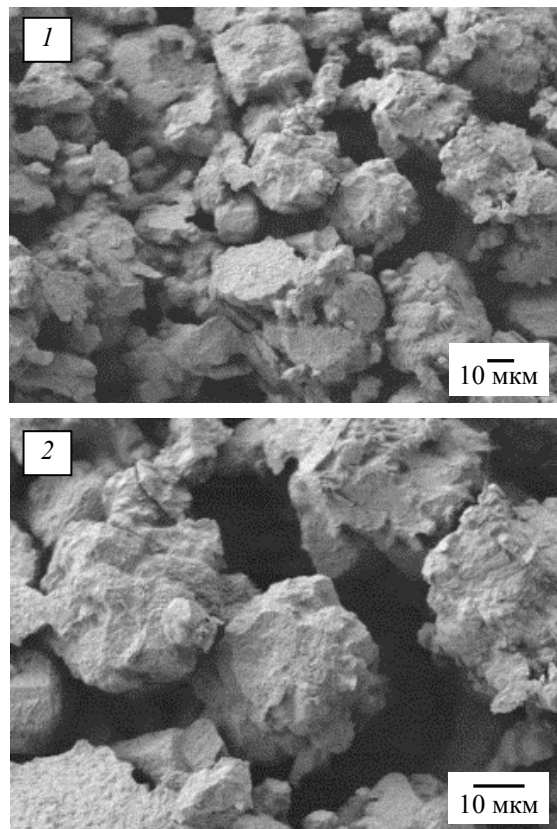


Рис. 1. Микроструктура проницаемой высокоглиноземистой керамики, обожженной при температуре 1350°C: 1 – при увеличении $\times 500$; 2 – при увеличении $\times 1000$

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), исследуемые массы имеют экзоэффект в интервале температур 920–990°C, который обусловлен образованием скрытокристаллического муллита, причем величина экзоэффекта зависит от содержания глины и гиббсита в составах масс. При равном содержании глины величина экзоэффекта выше у составов, содержащих гиббсит, что свидетельствует об активном взаимодействии оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующегося при разложении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в интервале температур 220–360°C, с оксидом кремния SiO_2 , входящим в состав связующего (рис. 2).

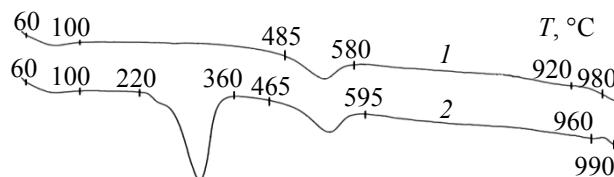


Рис. 2. Кривые ДСК исследуемых масс: 1 – без гиббсита; 2 – с гиббситом

Муллитообразование в структуре связующего видно на снимках микроструктуры модельного состава (рис. 3), содержащего глину

Керамик-Веско, стекло марки ХТ-1 и гиббсит ГБ-1, а также обожженного при температуре 1350°C. Введение гиббсита способствует росту игольчатых кристаллов муллита и степени кристалличности материала связки.

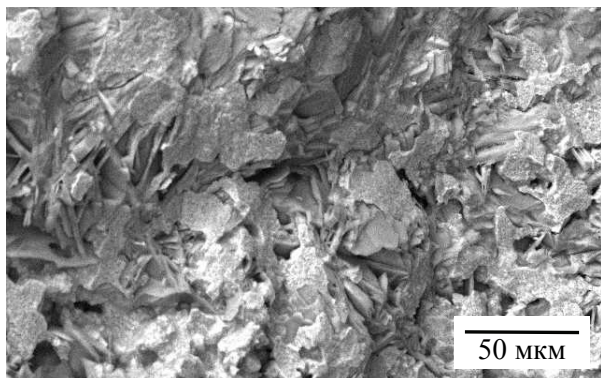


Рис. 3. Микроструктура образца модельного состава, содержащего гиббсит

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик керамических мембран является проницаемость. Она характеризует способность материала пропускать дисперсионную среду, определяет производительность фильтрующей системы. Известно, что проницаемость материала определяется пористостью, размером и формой пор, а также структурой порового пространства. Значения коэффициента проницаемости и открытой пористости исследуемых керамических образцов, обожженных при температуре 1350°C, составляют $(4,213-5,867) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$. Наблюдается корреляция значений коэффициента проницаемости образцов со соответствующими значениями открытой пористости.

Заключение. В результате проведенной работы установлено, что введение гиббсита в состав связующего интенсифицирует формирование муллита как в объеме материала связки, так

и на поверхности зерен наполнителя. Оксид $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся при термической диссоциации гиббсита, обладая высокой химической активностью, усиливает кристаллизацию муллита, тем самым способствует росту значений механической прочности.

Исследование микроструктуры керамических мембран позволило установить, что поровая структура материала представлена развитой сетью открытых каналообразующих пор со средним размером 10 мкм, что позволяет применять разработанный материал для микрофильтрации дисперсных гидросистем. Повышение содержания связующего в составе масс приводит к увеличению количества образующегося при обжиге расплава и заполнению пор материала стеклофазой. Введение в массу для производства керамических мембран связующего в количестве более 20 мас. % приводит к снижению открытой пористости и возникновению закрытых пор, не участвующих в процессах фильтрации.

Изучение кинетики водонасыщения и сушки образцов керамических мембран позволило установить, что структура полученных материалов однородна на макроуровне, обеспечивает эффективное использование всего объема фильтрующего материала.

В результате выполнения исследований разработан состав керамической массы, включающий в качестве наполнителя глинозем в количестве 80%, а в качестве связующего – глину огнеупорную Керамик-Веско – 12,5%; стекло марки ХТ-1 – 5%; гиббсит ГБ-1 – 2,5%; мел МК-1 – 5%, обеспечивающий при температуре синтеза 1350°C высокие эксплуатационные свойства фильтрующей керамики: кислотостойкость 99,65%, механическую прочность при сжатии 6,41 МПа, коэффициент проницаемости $5,32 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$.

Литература

1. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Amsterdam: Elsevier science, 1996. 709 p.
2. Емченко И. В. Особенности улучшения свойств керамических изделий путем интенсификации процессов их спекания. Львов: Львовская коммерческая академия. 2006. 244 с.
3. Tsapatsis M. Structure and aging characteristics of the permselective SiO_2 -Vycor membranes // Journal of Membrane Science. 1994. No. 87. P. 281–296.
4. Кульков С. Н. Особенности синтеза керамики на основе порошков Al_2O_3 различной дисперсности // Перспективные материалы. 2010. № 6. С. 73–75.
5. Григорьев М. В. Исследование механических свойств корундовой керамики при изменении пористости и размеров кристаллитов // Журнал Сибирского федерального университета. 2011. № 4. С. 113–120.

References

1. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Amsterdam, Elsevier science, 1996. 709 p.

2. Yemchenko I. V. *Osobennosti uluchsheniya svoystv keramicheskikh izdeliy putem intensifikatsii protsessov ih spekaniya* [Features to improve the properties of ceramic products by the intensification of the sintering]. Lvov, Lvovskaya kommercheskaya akademiya, 2006. 244 p.
3. Tsapatsis M. Structure and aging characteristics of the permselective SiO₂-Vycor membranes. *Journal of Membrane Science*, 1994, no. 87, pp. 281–296.
4. Kulikov S. N. Osobennosti sinteza keramiki na osnove poroshkov Al₂O₃ razlichnoy dispersnosti. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2010, no. 6, pp. 73–75.
5. Grigorev M. V. Issledovanie mekhanicheskikh svoystv korundovoy keramiki pri izmenenii poristosti i razmerov kristallitov. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta* [Journal of Siberian Federal University], 2011, no. 4, pp. 113–120.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – аспирант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gundilovich@belstu.by

Information about the authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yevich – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of Glass and Ceramics Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Hundzilovich Nikolay Nikolaevich – Ph. D. Student, Department of Glass and Ceramics Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Поступила 18.02.2015